## . 19 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

# ⑩公開特許公報(A)

昭58-209749

Int. Cl.<sup>3</sup>
 G 03 G 5/04

識別記号 115 101 庁内整理番号 7124-2H 7124-2H ❸公開 昭和58年(1983)12月6日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 6 頁)

## 69新規電子写真用感光体

5/06

②特

願 昭57-92121

❷出

願 昭57(1982)6月1日

@発

野上純孝

川崎市川崎区夜光1丁目3番1 号旭ダウ株式会社内

の発 明 者 北浜良治

明者

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号旭ダウ株式会社内

@発 明 者 岩見勇

川崎市川崎区夜光1丁目3番1 号旭ダウ株式会社内

号旭タワ株式会社内

の出 願 人 旭ダウ株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目1

番2号

個代 理 人 弁理士 豊田善雄

明 細 書

1. 発明の名称

新規電子写真用感光体

2. 特許請求の範囲

(i) 導電性基板上に、電荷移動物質と電荷発生物質を含む感光層が設けられてなる電子写真用複合感光体において、下記・数式:

(但し、R. Rはないに異なるか等しい炭素数が 1 ないし12のアルキル菌、アリール甚または アラルキル基を示し、a. b. c. dはだいに 異なるか等しい客または1の整数であり、これ らが省の場合はORは水素原子と置換する) で示される化合物が電荷移動物質の有効成分とし て用いられていることを特徴とする電子写真用線 光体。

3. 発明の詳細な説明:

本発明は、導催性基板上に電荷移動物質と電荷 発生物質を含む感光層が設けられてなる電子写真 用複合感光体に関する。詳しくは、アントラキノ ンのジェステル誘導体を電荷移動物質の有効成分 として用いることを特徴とした感光体に関する。

#### 特開昭58-209749(2)

号には、ピラゾリン化合物とクロルジアンブルーあるいはスクアリリウムと組合せたものが、さらに「リコー技術報告書(Rocho Technical Report) 1980 (3) 4 | には、9-(4-ジエチルアミノスチリル)アントラセンまたはNーメチルーNーペフエニルヒドラゾノー3ーメチリデンーリーエチルカルパゾールとピスアゾ化合物と組合せたものが、電子写真用有機感光体として有用であると記載されている。しかしながら、これらのものは前述した要求特性を充分に満足するものではなく、実用上多くの難点がある。

一方、有機光電導体として、例えばアントラセンやアントラキノンは、古くは米国特許第 2 2 9 7 6 9 1 号に電子写真用感光材料の一つとして配載されているが、無定形セレンに較べ著しく感度が低かつたため、実用材料として全く研究されず、今日に至るも全く顧みられていない。

本発明者らは、このような現状に鑑み、より考れた世子写真用の有機光電導体の探索を鋭意検討 した結果、ある他のアントラセン系のジェスティ

らが客の場合はORは水業原子と置換する)で示される化合物が電荷移動物質の有効成分として用いられていることを特徴とする電子写真用感光体である。

炭素数 I ないし.1 2のアルキル基は直鎖構造、 伎のある構造のいずれの構造であつてもよい。ま たアラルキル基としては例えばペンジル基、フェ ニルエチル基、メチルペンジル基、ナフチルメチ ル基等が挙げられる。

本発明で用いられる上記一般式で示される化介 物の具体例を構造式で示すと次の通りである。

化合物が電子写真用感光体の電荷移動物質として 無くべきことに秀れた機能を発揮することを見出 し、この知見に基づき更に検討を加えた結果、本 発明を完成した。

本発明の主な目的は秀れた態度に加え、高い初 別帯電圧、さらには繰返し使用しても特性劣化の 少ない電子写真用感光体を提供することにある。

すなわち、本発明は、導電性基板上に、電荷移動物質と電荷発生物質を含む感光層が設けられてなる電子写真用複合感光体において、下記一般式:

(但し、R、R'は互いに異なるか等しい炭素数が 1ないし12のアルキル族、アリール基または アラルキル基を示し、ロ、し、c、 dは互いに 異なるか等しい書または1の整数であり、これ

### 特滿昭58-209719(3)

これらの化合物は、相当する 2 . 6 - ジアルコキシー 9 . 1 0 - アントラキノン、 2 . 6 - ジアリールオキシー 9 . 1 0 - アントラキノン、2 . 6 - ジアラルキルオキシー 9 . 1 0 - アントラキノン、2 . 6 - ジアラルキルオキシー 9 . 1 0 - アントラキノンなどを選元し、ハロゲン化物またはアシベハロゲン化物と反応させることにより容易に製造することができる。一例を示せば次の通りである。製造例

 2.6-ジメトキシアントラキノン
 0.89

 ハイドロサルフアイド
 129

 水酸化ナトリウム
 159

 コータミン(花王石けん製)
 3.1 m/s

を200配の水中に入れ、全体が均…の赤色磁板 になるまで現作する。この格液に、酢酸クロジイ ド1.139を150mlのクロロホルムに溶解した 格散を加え、激しく撹拌する。液が赤色から白色 に変化した後5分間撹拌を行い、次いで静健し、 クロロホルム層を取出し、クロロホルム溶液が中 性になるまで水洗を行い、クロロホルムを溜去し、 引続き酢酸に溶解し再結晶化を行う。この操作を 融点が266℃になるまで繰返すと前配構造式の 化合物(1)が0.699得られた。

本発明に係る感光体は、以上に例示したような化合物をその電荷移動物質の有効成分とするものである。これらの化合物が何故電荷移動物質の有効成分として優れた性能を発揮するのかその詳細は不明であるが、これらの化合物が低いイオン化ポテンシャルを有しているため光キャリャーとしての正凡の電荷移動物質への注入が有効に行なわれるためと考えられる。

本発明に係る必光体は、次のように構成される。 1つは機解構造のものであり、海電性基板上に 電荷発生層と電荷移動層があり、この電荷移動層 は前掲の化合物を有効成分とする電荷移動物質か らなるものであり、これは当該化合物を適当な高 分子材料と混合して成膜性を与えて使用する。

ここで使用する高分子化合物の種類は特に限定されないが、既知の電子写真用の結合剤としての高分子材料、例えば、アクリル系樹脂、ブチラール系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、シリコーン系樹脂等を適宜使用することが出来る。これらはこの樹脂単独、又は2種類以上を混合して使用しても差しつかえない。

これらの樹脂の使用量は本発明の化合物 1 車員 部に対し 0.1~ 1 0 重量部の範囲が適当である。

この保な構造の場合、電荷発生層の厚さは0.03 から3 μ前後が適当であり、これは電荷発生物質 を蒸着するなり、又、適当なパインダーに分散させ 塗布成膜することが出来る。電荷移動層の厚さは5~50 μが適当である。

义、別の構造は 単荷移動物質と、 電荷発生物質 とを混合し、先に述べた高分子材料と混合し成膜 する。これらの割合は 重荷発生物質が 重荷移動物 質の 10 ~ 30 重量 3 となる様に配合するのが適 当である。

本発明の電子写真板の導電性基板としては、アルミニウムシート、又はアルミニウム粉末を塗布した紙又はブラスチックシート、アルミニウム 蒸着ブラスチックフイルムなど電子写真感光体に使用される導電性基板が使用出来る。

又、世術発生物質としてはこれまでに知られている有機顔料、染料、電荷移動錯体などを適宜に使用することができる。例えば、有機簡単で対象などのアン系などのアン系、トリスアン系などのアンの各フタロシアニンを関すると、Mg、Pb、Znの各とのアンタロシアニンを到フタロシアニンをリンスをとう。アンスをリンスをは、チャンスをは、サーンスをは、サーンスをは、サーンスをは、サーンスをは、サーンスをは、サーンスをは、サーンのは、アロンスをは、サーンのは、アロンスをは、アロンのは、アロン、スルホセレンのは、アロンをは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンに、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは、アロンのでは

ン (Sh.S.)、セレン化アンチモン(Sh.Se.)、 硫化カドミウム ( Cais ) 、セレン化カドミウム ( Case)、テルル化カドミウム(CdTe)、酸化亜 新 ( 2nO )、硫化亜新 ( 2nS ) およびこれらい 2 種以上の混合物又は合金などの無機解料、モノイ ソ、シスアソなどの酸性アソ染料、ο-ヒドロキ シカルボン餿型、ペリジヒドロキシ型、オルト オキシアソ型などの酸性媒染アソ染料、ペンジジ ン型、ジアミノジフエニルアミン型、スチルベン 型、よ酸型、連続アン型、チアソール系、尿素型、 シアヌル酸型などの直接アン染料、クロム錐塩型、 ネオラン系、パラチンフアスト系、ペンゾフアス トクロム系、銅錯塩型などの金属錯塩染料、塩基 性アンや料、アンイツク染料、アリザリン系、ト りオキシアントラキノン系、ポリオキシアントラ キノン系などのアントラキノン系媒染染料、アン トラキノン系酸性染料、インダントロン系、ソラ パントロン系、ピラントロン系、アミルアミノア ントラキノン系、アンスリミド系、アントラキノ ンカルバゾール系、アクリドン系、チオキサント

ン系、ペンザントロン系、ジベンズピレンキノン 系、アンザンスロン系、ピラゾールアンスロン系、 ピリミドアンスロン系、チアゾール系、チオフェ ン系、イミダゾール系、フタリンカルポン酸系、 多くのキノン系などのアントラキノン系建築染料、 インドコールインジゴ系、チオインジゴ系などの インジゴイド染料、アンスラゾール系、ソレンド ン系などの可溶性建築染料、硫化染料、ジフェニ ルメタン系、トリフエニルメタン系、キサンテン 釆、フタレイン系、アクリジン系などのカーポニ ウム染料、アジン系、オキサジン系、チアジン系 などのキノンイミン染料、フタロシアニン染料、 シアニン染料、キノリン染料、ニトロ染料、ニト ロソ染料。ナフトキノン染料、ブロシオン染料、 - 螢光染料などの各種染料などがあり、これらの少 なくとも1種が用いられる。

次に本発明を実施例により計細に説明する。 実施例1

アルミニウムを蒸着したポリエステルフイルム (東レ製。メタルミー、膜厚50 μ) の上にクロル化ダイアンブルーをエチレンジを強化なるように分散した液を強化なるように分散した液を強化なるように分散した液を強化ない。 はし、厚さ1μの電荷発生物質の膜を作成した。 この上に構造代心で示される化合物をポリカーボ オート樹脂(三菱ガス化学製ユーピロンを容解していまりない。 に1:2の重量はで配合したからに容解し、 を容液をアブリケーターにより能布を嫌し、 のおでではないますにはないますには が20μの能性を得た。この特性を評価した。

この結果初期帯電圧は800Vであり帯電感九体の500Luxに於ける照射半線路光量感度は15Lux-secと十分実用レベルにあり、この接置を用いたくり返し特性評価を行なつたが10<sup>3</sup>回線り返しても特性の低下は認められなかつた。
実施例2

構造式四で示される化合物を使用した以外は 央施例 I と同様に感光体を作成し 特性を評価した。 初期借電圧は 9 0 0 V であり半減路光量速度は

合帝媒に I O 重量 m となる様に帝解し、強布乾燥 し、乾燥強膜が 2 O μとなる様にした。

得られた感光体の特性を下に示す。

麽 睃

1 0 Lux-sec

繰り返し

1000回異常なし

初期带電圧

9 0 0 V

#### 火施例5

割フタロシアニン(東洋インキ製オノール B8) 1 重量部、化合物 (5)。 (6)。 (7)。 (8)。 (9)(但し、本 実施例で用いたのはこれら (5)~ (0)の 式における - C<sub>4</sub> H<sub>1</sub> · - C<sub>4</sub> H<sub>6</sub> · - C<sub>6</sub> H<sub>1</sub> · が いずれも直鎖構造のものである)を 5 重量部、ポ リエステル 樹脂(東洋紡製パイロン 2000) 2 5 重 量部を配合し、テトラヒドロフラン 1 0 0 部を加 え、十分に溶解混合した後、厚さ 1 0 0 μの アル ミ板上に窒温にて進布し厚さ 2 0 μの乾燥膜を付 た。 得られた感光体の特性は以下の様であつた。 18 Lux·sec であり又、10<sup>3</sup>以上のくり返し試験 でも特性の劣化は認められなかつた。

#### 奖施例3

厚さ1 0 0 μの アルミニウム板上に 銅フタロシアニン(東洋インキ製リオノール BS)を 0.1 μとなる様 蒸着し、構造式 (4) の 化合物をポリエステル 樹脂(東洋紡製パイロン 200)に 1:1 の重量比で配合し、テトラヒドロフランの 2 0 重量 の 密放とし、10 μの 乾燥膜となる 緑塗布 乾燥した。 実施例 1 と同様に感度を 測定したが、 初期 帯 截圧 8 0 0 V、 感度は 1 0 Lux・sec であり、 1 0 0 回の繰り返し試験に十分耐えるものであつた。

#### 尖施例 4

厚さ 1 0 0 μの アルミ板上にベリイミド系質料、(BASP 社製バリオーゲンマルーン L 4020)を厚さ 5 0 0 % となるように蒸着した。この上にアクリル樹脂(デュポン社製エルバサイト 2045)と構造式(G)の化合物(但し本 実施例で用いたのは、C10H21 が直鎖のものである)を1:1の重量比で配合し、ジクロルエタン/ベンセン=1/1の混

化合物	半波露光量感度	繰り返し特性	初期帯電圧
5	1 5 Lux·sec	400回	1000 V
6	20 "	550回	900 V
7	20 "	700回	1000 V
8	20	900回	1200 V
9	18 -	800回	1000 V

#### 実施例 6

構造式的で示される化合物を用いポリカーボネート(三菱ガス化学 (株) 社製ユービロン 8 2000)と1:1の重量比で配合し、テトラクロルエタンの10重量多溶液とし、これを100μのアルミ板上に飼フタロンアニン(東洋インキ (株) 社製リオノール BS)を400 Åとなるように遠布乾燥した。得られた感光体の特性は次の通りであつた。

初期带電圧.

8 0 0 V

姥 遊

1 5 Luxidee

繰り返し

2000回異常なし

#### 尖 施例 7

構造式例で示される化合物を用いた以外は実施

例 6 と同様にして感光体を得た。この感光体の特性は次の通りであつた。

初期带電圧

8 5 0 V

<u>e</u>

度

1 8 Lux-sec

繰り返し

2000回異常なし

出願人 出ダウ株式会社

代理人 鲁 田 善 雄